

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : 2.099.783
(À utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : 71.22646
(À utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

①⑤ BREVET D'INVENTION

PREMIÈRE ET UNIQUE
PUBLICATION

②② Date de dépôt..... 22 juin 1971, à 14 h 39 mn.
Date de la décision de délivrance..... 21 février 1972.
Publication de la délivrance..... B.O.P.I. — «Listes» n. 11 du 17-3-1972.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.).. G 03 g 5/00//G 03 g 13/00.

⑦① Déposant : Société dite : EASTMAN KODAK COMPANY, résidant aux États-Unis
d'Amérique.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Marc Delaire. Département brevets et licences, Kodak-Pathé.

⑤④ Nouvelle composition photoconductrice.

⑦② Invention de :

③③ ③② ③① Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le
25 juin 1970, n. 49.954 aux noms de Malvin Sigmund Bloom et Charles Junius Fox.*

COPY

La présente invention concerne l'électrophotographie et, en particulier, des compositions et produits photoconducteurs.

La xérographie, telle qu'elle est décrite par Carlson dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.297.691, fait intervenir un élément électrophotographique qui comprend un support portant une couche d'une matière normalement isolante dont la résistance électrique varie avec la quantité de rayonnement actinique reçue au cours d'une exposition à une image. Le produit, qui est d'habitude appelé produit photoconducteur, reçoit d'abord une charge superficielle uniforme, généralement dans l'obscurité, après une période d'adaptation convenable dans l'obscurité. Il est exposé ensuite suivant une image à un rayonnement actinique, ce qui a pour effet d'atténuer différentiellement le potentiel de la charge de surface en conformité avec l'énergie relative des diverses régions de la répartition. La différence de charge superficielle, ou image électrostatique latente, subsistant sur le produit électrophotographique est alors rendue visible par mise en contact de la surface avec un agent de développement électroscopique approprié. Un tel agent de développement, ou développateur, contenu dans un liquide isolant ou appliqué sur un véhicule sec peut être déposé sur la surface exposée en conformité avec la répartition de charge ou l'absence de charge, comme on le désire. Le dépôt de développateur peut être fixé de manière permanente à la surface du produit sensible par des moyens classiques, par exemple sous l'effet de la chaleur, de la pression, d'une vapeur de solvant, etc., ou transféré sur un second produit où il peut être fixé de même. De façon analogue, l'image électrostatique latente peut être transférée sur un second produit et développée à cet endroit.

On a déjà utilisé divers photoconducteurs pour la production de produits électrophotographiques. Par exemple, des vapeurs de sélénium et des vapeurs d'alliages de sélénium déposées sur un support convenable et des particules d'oxyde de zinc photoconducteur immobilisées dans un liant résineux filmogène ont été utilisées jusqu'à présent pour la copie des documents.

Depuis l'introduction de l'électrophotographie, on a essayé les propriétés photoconductrices de nombreux composés organiques. On sait, par conséquent, à présent que de nombreux composés organiques sont plus ou moins photoconducteurs. Beaucoup de composés organiques ont un effet photoconducteur utile et ont déjà été incorporés à des compositions photoconductrices.

Des exemples typiques de ces photoconducteurs organiques sont les leucobases de triphénylaminés et de triarylamines. Des produits optiquement limpides contenant un photoconducteur et ayant de bonnes propriétés électrophotographiques peuvent être spécialement utiles en électrophotographie. Ces produits électrophotographiques peuvent être exposés à travers un support transparent si on le désire, ce qui permet une grande souplesse dans la mise au point des appareils. Ces compositions appliquées en couche sur un support approprié permettent aussi d'obtenir un produit réutilisable, c'est-à-dire qui peut être utilisé pour la formation d'images successives après que les résidus de développeur des images précédentes aient été éliminés par transfert et/ou nettoyage. En particulier, on a beaucoup utilisé les révélateurs liquides, car ils permettent d'obtenir des images à grand pouvoir résolvant. Malheureusement, le véhicule liquide contenu dans les révélateurs usuels a une action nuisible sur la plupart des composés photoconducteurs et, par un phénomène dit de lixiviation, extrait du produit le photoconducteur, le liant, le sensibilisateur, etc. En outre, le produit peut être ramolli et subir des dommages au cours de son utilisation. Jusqu'à présent, le choix des divers composés à incorporer aux compositions photoconductrices pour couches électrophotographiques a été exécuté par examens successifs de composés connus. On n'a pas encore pu déduire du grand nombre de photoconducteurs connus un critère permettant une prédiction efficace et donc le choix du composé particulier ayant les propriétés électrophotographiques requises.

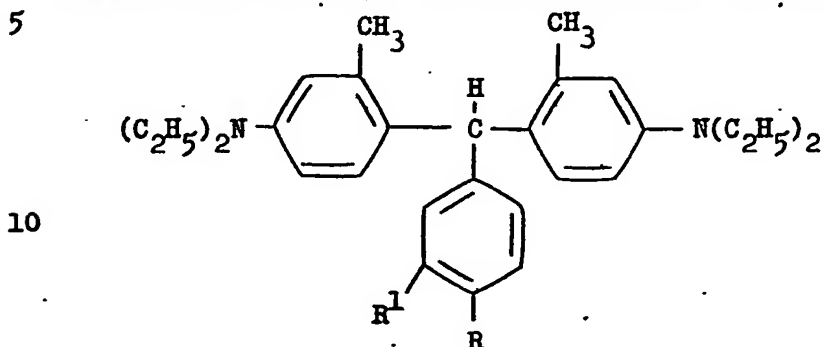
L'invention a donc pour but de procurer une nouvelle classe de photoconducteurs ayant une haute photosensibilité lorsqu'ils sont chargés électriquement, et résistant à l'extraction par les révélateurs liquides usuels ;

- de nouvelles compositions contenant des photoconducteurs qui accusent une haute sensibilité électrique.

Suivant l'invention, on utilise comme photoconducteurs des composés du type triarylméthane substitué, qui résistent à l'extraction par lixiviation lorsqu'on les utilise dans des produits électrophotographiques soumis à un développement par un révélateur liquide. L'extraction du photoconducteur hors du produit provoque certains effets nuisibles, tels qu'un développement non uniforme, la contamination du révélateur, et elle peut limiter la durée d'utilisation du produit photoconducteur, par exemple à un ou deux cycles,

suivant le taux d'extraction du photoconducteur hors du produit photosensible.

La composition photoconductrice suivant l'invention est caractérisée en ce que le photoconducteur correspond à la formule



où R et R¹ représentent chacun un groupe nitro, hydroxy, carboxy, amino, un groupe alcyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, un groupe acylamino, aryle, alcoxy ou alcoxy substitué où le substituant est choisi parmi les groupes hydroxy, amino, carboxy, aryle ou acyloxy, et où soit R soit R¹ peut être un atome d'hydrogène.

Des photoconducteurs typiques utilisables dans les positions photoconducteurs suivant l'invention comprennent les composés indiqués au tableau I.

TABLEAU I

1. Le bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)-4-nitrophénylméthane.
2. Le bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)-4-hydroxyphénylméthane.
- 25 3. Le bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)-4-(3-méthoxy-4-(2-hydroxyéthoxy)phényl)méthane.
4. Le 4-carboxyphényl-bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)méthane.
5. Le 4-acétamidophényl-bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)méthane.
6. Le bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)-4-(2-hydroxyéthoxy)phényl
- 30 méthane.
7. Le 4-(2-diéthylaminoéthoxy)phényl-bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)méthane.
8. Le bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)-4-(2-acétoxyéthoxy)phényl
- 35 méthane.
9. Le bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)-4-pentyloxyphénylméthane.
10. Le bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)-(4-propylphényl)méthane.
11. Le 4-(carboxyméthoxy)phényl-bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)méthane.
12. Le 4-(2-(3-carboxypropionyloxy)éthoxy)phényl-bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)méthane.
- 40

13. Le bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)-(4-benzyloxyphényl)méthane.
14. Le (4-bisphényl)-bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)méthane..
15. Le téréphtalate de bis[α,α -bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)-2-(4-tolyloxy)éthyle].
5 16. Le 3-carboxyphényl-bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)méthane.

Les produits faisant l'objet de l'invention peuvent être préparés au moyen des composés photoconducteurs de l'invention de la manière habituelle, c'est-à-dire par mélange d'une dispersion ou d'une solution d'un photoconducteur avec un liant, lorsque la chose
10 est nécessaire ou souhaitable, puis application d'une couche ou formation d'une couche, se passant de support, de la matière contenant le photoconducteur. On peut utiliser aussi des mélanges des photoconducteurs décrits ici. De même, on peut combiner avec les photoconducteurs de l'invention d'autres photoconducteurs tels que ceux
15 décrits au brevet belge n° 705.117. Par ailleurs, des additifs utiles pour modifier la sensibilité spectrale ou l'électrophotosensibilité du produit peuvent être incorporés à la composition, si on le désire, pour obtenir l'effet caractéristique de ces additifs.

Les couches contenant les compositions photoconductrices
20 suivant l'invention peuvent contenir, en outre, des sensibilisateurs pour améliorer l'électrophotosensibilité. Des sensibilisateurs utiles appartiennent à de nombreuses classes et sont, par exemple, des sels de pyrylium, de thiapyrylium et de sélénapyrylium décrits au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3.250.615, des fluorènes, comme
25 le 7,12-dioxo-13-dibenzo(a,h)-fluorène, le 5,10-dioxo-4a, 11-diazabenzob(b)fluorène, le 3,13-dioxo-7-oxadibenzo(b,g)fluorène, etc. ; des sensibilisateurs du type agrégat tels que ceux décrits au brevet belge n° 705.117 ; des composés aromatiques nitrés décrits au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.610.120 ; des anthrones décrites
30 au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.670.285 ; des quinones indiquées dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.670.286 ; des benzophénones décrites au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.670.287 ; des thiazoles indiqués dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.732.301 ; des acides minéraux ; des acides carboxy-
35 liques, comme l'acide maléique, l'acide dichloracétique, l'acide trichloracétique et l'acide salicylique ; des acides sulfoniques et phosphoriques et divers colorants, comme des colorants de cyanine (y compris de carbocyanine), de triphénylméthane, de diarylméthane, de thiazine, d'azine, d'oxazine, de xanthène, de phtaléine, d'acri-
40 dine, d'antraquinone, des colorants azoïques, etc. seuls ou en

mélange. Les sensibilisateurs préférés pour les composés de l'invention sont les sels de pyrylium, y compris de sélénapyrylium et de thiapyrylium, et les cyanines, y compris les carbocyanines.

Lorsqu'un composé sensibilisateur doit être utilisé dans une couche photoconductrice du type décrit ici, il est d'habitude avantageux de mélanger une quantité convenable du composé sensibilisateur avec la composition de couchage, de manière qu'après mélange intime le composé sensibilisateur soit réparti uniformément dans la couche requise du produit fini. Pour la formation des couches photoconductrices, aucun composé sensibilisateur n'est nécessaire pour conférer la photoconductivité. La limite inférieure de la quantité de sensibilisateur nécessaire dans une couche photoconductrice particulière est donc égale à zéro. Toutefois, comme des quantités relativement faibles d'un sensibilisateur améliorent notablement la sensibilité électrophotographique des couches, le recours à une certaine quantité de sensibilisateur est préféré. La quantité de sensibilisateur qu'on peut ajouter à une couche comprenant un photoconducteur pour augmenter efficacement la sensibilité peut varier beaucoup. La concentration optimale dans chaque cas particulier varie avec la nature du photoconducteur et celle du sensibilisateur lui-même. En général, on obtient des améliorations notables de la sensibilité lorsqu'on ajoute le sensibilisateur à une concentration d'environ 1.10^{-4} à 30/100 de la masse de la composition de couchage filmogène. Normalement, le sensibilisateur est ajouté à la composition de couchage à raison d'environ 5.10^{-3} à 5/100 de la masse de cette composition.

Les liants préférés pour la formation des couches photoconductrices de l'invention sont les liants polymères hydrophobes et filmogènes qui ont une constante diélectrique relativement élevée et qui sont de bons véhicules filmogènes électriquement isolants. Des produits de ce genre sont notamment les copolymères styrène-butadiène, les résines de silicone, les résines styrène-alkyd, les résines de silicone-alkyd, les résines d'alkyd modifié par l'huile de soya, le poly(chlorure de vinyle), le poly(chlorure de vinylidène), les copolymères de chlorure de vinylidène et d'acrylonitrile, le poly(acétate de vinyle), les copolymères d'acétate de vinyle et de chlorure de vinyle, les acétals polyvinyliques, comme le butyral polyvinylique, les polymères d'esters acryliques et méthacryliques, comme le poly(méthacrylate de méthyle), le poly(méthacrylate de n-butyle), le poly(méthacrylate d'isobutyle), etc., le polystyrène,

le polystyrène nitré, le polyméthylstyrène, les polymères d'isobutylène, les polyesters, comme les poly(téréphtalates d'éthylène et d'alkaryloxyalcoylène), les résines phénol/formaldéhyde, les résines de cétone, les polyamides, les polycarbonates, les polythiocarbonates, le copoly(téréphtalate d'éthylèneglycol et de bishydroxyéthoxyphénylpropane), les copolymères d'halogénoarylates de vinyle et d'acétate de vinyle, comme les copolymères de m-bromobenzoate de vinyle et d'acétate de vinyle, etc. Des procédés pour préparer des résines de ce genre ont déjà été décrits, par exemple, les résines sty-rène-alkyd peuvent être obtenues comme décrit aux brevets des Etats-Unis d'Amérique n°s 2.361.019 et 2.258.423. Des résines appropriées du genre convenant pour les couches photoconductrices de l'invention sont vendues sous la dénomination commerciale "Vitel PE-101", "Cymac", "Piccopale 100", "Saran F-220" et "Lexan 105", "Lexan 145". D'autres liants qui conviennent pour les couches photoconductrices de l'invention sont des produits comme la paraffine, les cires minérales, etc.

Des solvants se prêtant à la préparation de compositions de couchage contenant les photoconducteurs suivant l'invention sont notamment le benzène, le toluène, l'acétone, la 2-butanone, les hydrocarbures chlorés, comme le chlorure de méthylène, le chlorure d'éthylène, etc., des éthers, comme le tétrahydrofurane, des mélanges de ces solvants, etc.

Pour la préparation des compositions de couchage, on obtient des résultats utiles lorsque le photoconducteur est présent en quantité d'au moins 1/100 de la masse de la compositions de couchage. La limite supérieure pour la quantité de photoconducteur peut varier beaucoup en pratique. Il est normalement nécessaire que le photoconducteur représente environ 1 à 99/100 de la masse de la composition de couchage. Un intervalle préféré pour la concentration en photoconducteur est d'environ 10 à 60/100 de la masse de la composition de couchage.

L'épaisseur de la couche photoconductrice sur le support peut varier beaucoup. Normalement, une couche d'une épaisseur d'environ 25 à 254 microns avant séchage convient aux fins de l'invention. L'intervalle d'épaisseur préféré est d'environ 50 à 152 microns avant séchage, bien qu'on puisse obtenir des résultats satisfaisants en dehors de cet intervalle.

Des supports appropriés pour les couches photoconductrices de l'invention sont notamment divers supports conducteurs de

l'électricité, comme le papier, des stratifiés aluminium-papier ;
les feuilles métalliques, comme une feuille d'aluminium, une feuille
de zinc, etc. ; les plaques métalliques, comme les plaques d'aluminium,
de cuivre, de zinc, de laiton et les plaques galvanisées ;
5 des couches métalliques déposées en phase vapeur, comme les couches
d'argent et d'aluminium déposées en phase vapeur, etc., par exemple
sur un support de polytéréphtalate d'éthylèneglycol, de polystyrène,
etc. Un support conducteur particulièrement utile peut être formé
par dépôt d'une couche contenant un semi-conducteur en dispersion
10 dans une résine sur un support, tel que le polytéréphtalate d'éthylèneglycol.
Ces couches conductrices contenant ou non des couches
barrière isolantes sont décrites au brevet des Etats-Unis d'Amérique
n° 3.245.833. De même, un enduit conducteur approprié peut être
formé au moyen du sel de sodium d'une carboxyester lactone dérivé
15 du copolymère de l'anhydride maléique et de l'acétate de vinyle.
Des couches conductrices de ce genre et des procédés pour les obtenir
dans les meilleures conditions sont décrits aux brevets des
Etats-Unis d'Amérique n°s 3.007.901 et 3.267.807.

Les produits sensibles suivant l'invention peuvent être
20 utilisés dans l'un ou l'autre des procédés électrophotographiques
classiques faisant intervenir des couches photoconductrices. Un de
ces procédés est le procédé xérographique déjà cité. Comme on l'a
déjà précisé, dans un procédé de ce genre, le produit électrophotographique
reçoit une charge électrostatique uniforme au moyen d'un
25 dispositif à décharge corona qui crée sur la couche photoconductrice
la charge superficielle uniforme. Cette charge subsiste dans la
couche parce que celle-ci est isolante, c'est-à-dire parce qu'elle
est peu conductrice dans l'obscurité. La charge électrostatique
formée sur la surface de la couche photoconductrice est alors dissipée
30 sélectivement de la surface par exposition à de la lumière à
travers une image transparente positive de la manière habituelle,
par exemple par impression au contact ou par projection ou d'une
autre manière équivalente, de sorte qu'une image latente se forme
dans la couche photoconductrice. Par exposition de la surface de
35 cette façon, on crée une répartition de charges, puisque la lumière
dissipe la charge proportionnellement à l'intensité de la lumination
dans chaque plage. La répartition de charges subsistant après l'exposition
est développée, c'est-à-dire rendue visible, par traitement
au moyen d'un agent qui comprend des particules susceptibles d'attraction
40 électrostatique et qui ont une densité optique suffisante.

Les particules susceptibles d'attraction électrostatique qui constituent le révélateur peuvent se présenter sous la forme d'une poussière, par exemple une poudre, d'un pigment dans un véhicule résineux c'est-à-dire un révélateur pigmentaire. Un procédé avantageux pour

5 développer l'image latente électrostatique est le procédé à la bosse magnétique ; des procédés de ce type sont décrits, par exemple, aux brevets des Etats-Unis d'Amérique n°s 2.786.439, 2.786.440, 2.786.441, 2.811.465, 2.874.063, 2.984.163, 3.040.704 et 3.117.884. On peut aussi avoir recours à un révélateur liquide dans lequel

10 ces particules sont véhiculées par un liquide électriquement isolant. Des procédés de développement de ce genre sont connus et ont été décrits, par exemple au brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2.297.601 et au brevet australien n° 212.315. Dans les procédés de développement à sec, on choisit habituellement un révélateur

15 particulaire comprenant une résine à bas point de fusion, on soumet ensuite le produit photoconducteur développé à l'effet de la chaleur pour faire adhérer la poudre par fusion de façon permanente à la couche photoconductrice. Dans d'autres cas, on peut transférer l'image formée sur la couche photoconductrice sur un second support

20 pour obtenir l'image finale. Les techniques de ce genre sont classiques et ont été décrites dans de nombreux brevets, notamment des Etats-Unis d'Amérique n°s 2.297.691 et 2.551.580, de même que dans "RCA Review" volume 15 (1954) pages 469 à 484.

On peut utiliser les compositions photoconductrices suivant l'invention dans des produits électrophotographiques ayant diverses structures. Par exemple, on peut appliquer la composition photoconductrice sous forme de couche unique sur un support conducteur approprié opaque ou transparent. Les couches peuvent être contiguës ou bien séparées par des couches d'une substance isolante ou

30 d'une autre substance photoconductrice.

Les exemples suivants illustrent l'invention :

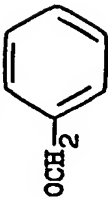
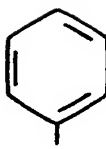
Exemples 1 à 16.-

On traite la composition suivante dans un mélangeur de Waring à cisaillement, pendant 30 mn à température ambiante

| | | |
|----|--|---------|
| 35 | Liant: Lexan 145 (nom commercial d'un polycarbonate de 4,4'-isopropylidène-diphénylène vendu aux Etats-Unis d'Amérique par General Electric Co) | 1,0 g |
| | Sensibilisateur: perchlorate de 2,6-diphényl 4-(4-diméthylaminophényl)-thiapyrylium | 0,025 g |
| 40 | Dichlorométhane | 9,6 g |

On dissout ensuite un photoconducteur (0,25 g) dans le mélange hétérogène obtenu que l'on applique à raison de 100 μ environ d'épaisseur (couche à l'état humide) sur un support de polytéréphtalate d'éthylèneglycol sur lequel a été préalablement déposée par évaporation une couche conductrice de nickel. On sèche le produit à 32°C environ. On prépare plusieurs échantillons par ce procédé, en utilisant divers photoconducteurs suivant l'invention. On soumet ce produit électrophotographique à une source de décharges par effet corona jusqu'à ce que les potentiels superficiels, mesurés à l'aide d'une sonde d'électromètre atteignent environ + 600 V. On expose ensuite des échantillons derrière une échelle de gris à densité variable, à une lampe à filament de tungstène de 3000°K. L'exposition provoque la diminution du potentiel superficiel des échantillons sous chaque plage de l'échelle de gris, du potentiel initial V_0 à un potentiel inférieur V dont la valeur exacte dépend de la quantité réelle de lumination en lux-seconde reçue par chaque plage. Les résultats des mesures sont portés sur un graphique donnant le potentiel superficiel V en fonction du logarithme de la lumination de chaque plage. La sensibilité au pied de la courbe sensitométrique est exprimée par la valeur numérique obtenue en divisant 10^4 par la lumination en lux-seconde pour réduire à 100 V le potentiel superficiel initial égal à 600 V. Les sensibilités des différents composés photoconducteurs utilisés sont indiquées au tableau II.

TABLEAU II

| Exemple n° | Composé n° | R | R ¹ | Titre molaire du photoconducteur de la couche : 0,8 pourcen- tage extrait en 1 h 4 h | (3 h) | Rapport de la sensibilité mesurée à l'épaulé à la sensibilité mesurée au pied de la couche sensimétrique (100 V) |
|---------------|---------------|---|------------------|---|-------|--|
| --- | témoin | | | | | |
| I | 1 | H | H | 0,4 | (2,0) | 6100/768 |
| II | 2 | NO ₂ | H | 0,4 | (1,0) | 2800/160 |
| III | 3 | OH | H | 0,2 | (0,2) | 3400/45 |
| IV | 4 | OCH ₂ CH ₂ OH | OCH ₃ | 0,1 | 0,3 | 4500/160 |
| V | 5 | COOH | H | < 0,1 | < 0,1 | 2500/250 |
| VI | 6 | NHCOCH ₃ | H | < 0,1 | < 0,1 | 4500/170 |
| VII | 7 | OCH ₂ CH ₂ OH | H | < 0,1 | 0,1 | 3400/400 |
| VIII | 8 | 6CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅) ₂ | H | 0,3 | 0,4 | 3200/270 |
| IX | 9 | OCH ₂ CH ₂ OCOCH ₃ | H | 0,2 | 0,2 | 2300/280 |
| X | 10 | O(CH ₂) ₄ CH ₃ | H | 0,3 | 0,3 | 3600/460 |
| XI | 11 | CH ₂ CH ₂ CH ₃ | H | < 0,1 | < 0,1 | 4800/420 |
| XII | 12 | OCH ₂ COOH | H | 0,2 | (0,3) | 8,0/0 |
| | | OCH ₂ CH ₂ O- | | | | |
| | | COCH ₂ CH ₂ COOH | H | 0,05* | 0,1* | 780/90 |
| XIII | 13 |  | H | 0,4 | 2,0 | 5300/480 |
| XIV | 14 |  | H | 0,3 | 2,0 | 6000/430 |

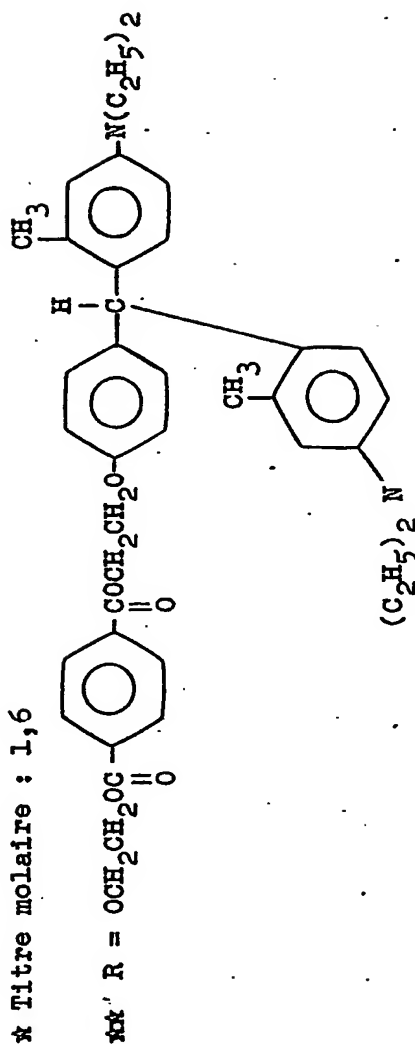
5230/990
3200/400
3600/105
4300/500
3200/630
2900/440
4000/1000
4900/1600
2800/630
3200/800
3900/560
280/0
900/119
5600/850
5200/800

TABLEAU II (suite)

| Exemple n° | Composé n° | R | R ¹ | Titre molaire du photoconducteur de la couche : 0,8 pourcen- tage extrait en (3 h) 1 h 4 h | Rapport de la sensibilité mesurée à l'épaulé à la sensibilité mesurée au pied de la couche sensitométrique (100 V) |
|---------------|---------------|---|----------------|--|--|
|---------------|---------------|---|----------------|--|--|

| | | | | | |
|-----|----|----|------|------------|-------------------|
| XV | 15 | xx | H | 0,5 2,6 | 1600/110 2000/450 |
| XVI | 16 | H | COOH | 0,007 0,15 | 3200/180 4000/900 |

* Titre molaire : 1,6



On détermine les taux d'extraction des composés en faisant tremper un échantillon de film de 6 cm² environ dans 10 ml d'un mélange d'hydrocarbures isoparafiniques ayant un point d'ébullition situé entre 145°C et 185°C environ, vendu aux Etats-Unis d'Amérique sous la dénomination commerciale Isopar G par Humble Oil and Refining Co.

Exemple 17.-

Synthèse du bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)-[3-méthoxy-4-(2-hydroxyéthoxy)phényl]méthane (Composé 3). -

10 On chauffe à reflux sous atmosphère d'azote pendant 18 h, un mélange constitué par 59 g (0,3 mole) de 4-(2-hydroxyéthoxy)-3-méthoxybenzaldéhyde, 98 g (0,06 mole) de N,N-diéthyl-m-toluidine, 18 g (0,3 mole) d'urée, 25 ml d'acide chlorhydrique concentré et 150 ml de méthanol. On verse dans l'eau la solution re-
15 froidie, on recristallise le produit solide brut dans l'isopropanol et on recueille une poudre blanche fondant à 119°-120°C.

Analyse :

| | <u>C</u> | <u>H</u> |
|--|----------|----------|
| Calculé pour C ₃₂ H ₄₄ N ₂ O ₃ | 76,2 | 8,8 |
| Trouvé | 76,3 | 9,0 |

20 Exemple 18.-

Synthèse du 4-carboxyphényl-bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)méthane (Composé 4). -

On chauffe pendant 18 h sous atmosphère d'azote un mélange constitué par 15 g (0,1 mole) de 4-carboxybenzaldéhyde, 33 g
25 (0,2 mole) de N,N-diéthyl-m-toluidine, 6 g (0,1 mole) d'urée, 8,3 ml d'acide chlorhydrique concentré et 50 ml de méthanol. On verse la solution dans de l'eau et on ajoute 100 g d'acétate de potassium. On recristallise le produit bleu à partir d'un mélange d'éthanol et d'eau. Le produit purifié est un solide blanc fondant à 223°C.

30 Analyse :

| | <u>C</u> | <u>H</u> |
|--|----------|----------|
| Calculé pour C ₃₀ H ₃₈ N ₂ O ₂ | 78,6 | 8,4 |
| Trouvé | 78,4 | 8,5 |

Exemple 19.-

Synthèse du bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)-[4-(2-hydroxyéthoxy)phényl]méthane (composé 6) -

On chauffe à reflux sous atmosphère d'azote pendant 18 h un mélange constitué par 100 g (0,6 mole) de p-2-hydroxyéthoxybenzaldéhyde, 186 g (1,2 mole) de N,N-diéthyl-m-toluidine, 36 g
40 (0,6 mole) d'urée, 50 ml d'acide chlorhydrique concentré et 300 ml de méthanol. On verse ensuite dans l'eau la solution refroidie et

on recristallise le produit dans la ligroïne. On obtient un produit fondant à 80°C.

Analyse :

| | C | H |
|--|------|-----|
| Calculé pour $C_{31}H_{42}N_2O_2$ | 78,4 | 8,9 |
| 5 Trouvé | 78,5 | 8,9 |

Exemple 20.-

Synthèse du bis-(4-diéthylamino-2-méthylphényl)-[4-(2-acétoxyéthoxy)phényl]méthane (Composé 8) -

On chauffe au bain de vapeur pendant 5 h un mélange
10 constitué par 9,5 g (0,02 mole) de bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)-[4-(2-hydroxyéthoxy)phényl]méthane (composé 6), deux gouttes d'acide sulfurique concentré et 50 ml d'anhydride acétique. On refroidit, on verse dans de l'eau glacée et on obtient une solution vert clair. En traitant par une solution diluée d'hydroxyde de so-
15 dium, on obtient une huile et, par trituration de cette dernière avec de la ligroïne, on obtient un solide blanc fondant à 55°-57°C.

Analyse :

| | C | H | N |
|--|------|-----|-----|
| Calculé pour $C_{33}H_{44}N_2O_3$ | 76,6 | 8,6 | 5,4 |
| Trouvé | 76,3 | 8,4 | 5,7 |

20 Exemple 21.-

Synthèse du 4-[2-(3-carboxypropionyloxy)éthoxy]phényl-bis-(4-diéthylamino-2-méthylphényl)méthane (composé 12).-

On chauffe à reflux pendant une nuit un mélange consti-
tué par 4,8 g (0,01 mole) de bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)-
25 [4-(2-hydroxyéthoxy)phényl]méthane (composé 6), 1,0 g (0,01 mole) d'anhydride succinique et 50 ml de benzène. On verse ensuite la so-
lution dans de la ligroïne et on obtient un produit ayant l'aspect
du verre. Après trituration avec de la ligroïne chaude, on obtient
un produit bloc fondant à 60°C.

30 Analyse :

| | C | H | N |
|--|------|-----|-----|
| Calculé pour $C_{35}H_{46}N_2O_5$ | 73,1 | 8,1 | 4,9 |
| Trouvé | 72,5 | 7,8 | 5,0 |

Exemple 22.-

Synthèse du téréphtalate de bis[α -bis(4-diéthylamino-
35 2-méthylphényl)-2-(4-tolyloxy)éthyle (composé 15).-

On ajoute 4,1 g (0,02 mole) d'une solution benzénique
de chlorure de téréphtaloyle à une solution benzénique constituée
par 19,0 g (0,04 mole) de bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl) [4-
(2-hydroxyéthoxy)phényl]méthane et 4,0 g (0,04 mole) de triéthyl-
40 amine, et on chauffe le mélange à reflux pendant 30 mn. On refroidit

71 22646

14

2099783

le mélange de réaction, on filtre et on évapore la solution benzénique sous pression réduite. On obtient un produit ayant l'aspect du verre que l'on extrait par de l'éthanol et l'on obtient un solide vert-pale fondant à 75°-80°C.

5 Analyse :

| | C | H | N |
|---|------|-----|-----|
| Calculé pour $C_{70}H_{36}N_4O_6$ | 77,9 | 8,0 | 5,2 |
| Trouvé | 77,5 | 8,0 | 5,3 |

Exemples 23 à 22.-

On prépare les composés indiqués au tableau III par le mode opératoire décrit aux exemples 17 à 19, en utilisant l'aldéhyde approprié. Les constituants physiques et les analyses élémentaires de ces composés sont indiqués au tableau III.

TABLEAU III

| Ex. n°. | Composé n° | Point de fusion (en °C) | | Analyse Élémentaire | | |
|------------|---------------|-------------------------------|----------------------|---------------------|-----|-----|
| | | | | C | H | N |
| 15 | 23 | 151-152° | $C_{29}H_{37}N_3O_2$ | Calculé : 75,7 | 8,1 | 9,1 |
| | | | | Trouvé : 76,1 | 8,3 | 9,3 |
| 20 | 24 | 149-150° | $C_{29}H_{38}N_2O$ | Calculé : 81,0 | 8,9 | 6,5 |
| | | | | Trouvé : 81,1 | 9,0 | 6,6 |
| | 25 | 139-141° | $C_{31}H_{41}N_3O$ | Calculé : 78,8 | 8,8 | |
| | | | | Trouvé : 78,8 | 8,9 | |
| | 26 | 88-89° | $C_{35}H_{51}N_3O$ | Calculé : 79,4 | 9,7 | |
| | | | | Trouvé : 79,1 | 9,7 | |
| 25 | 27 | 77-79° | $C_{34}H_{48}N_2O$ | Calculé : 81,5 | 9,7 | |
| | | | | Trouvé : 81,4 | 9,7 | |
| | 28 | 94-96° | $C_{32}H_{44}N_2$ | Calculé : 84,0 | 9,7 | |
| | | | | Trouvé : 83,8 | 9,6 | |
| | 29 | 100° | $C_{31}H_{40}N_2O_3$ | Calculé : 76,1 | 8,3 | |
| | | | | Trouvé : 75,9 | 8,2 | |
| 30 | 30 | 112-114° | $C_{36}H_{44}N_2O$ | Calculé : 83,0 | 8,5 | |
| | | | | Trouvé : 83,4 | 8,5 | |
| | 31 | 154-156° | $C_{35}H_{42}N_2$ | Calculé : 85,6 | 8,6 | |
| | | | | Trouvé : 85,5 | 8,9 | |
| | 32 | 230-233° | $C_{30}H_{38}N_2O_2$ | Calculé : 78,6 | 8,4 | 6,1 |
| | | | | Trouvé : 78,6 | 8,3 | 6,3 |

D'après ce qui précède, on voit que, pour préparer avantageusement les composés suivant l'invention, on peut choisir R et R^1 dans le groupe constitué par les groupement acyloxy, nitro, hydroxy, carboxy, alcoxy, amino et alcoyle, et que soit R soit R^1 peut être un atome d'hydrogène.

COPY

71 22646

phényl)-(4-benzyloxyphényl)méthane, le (4-diphénylyl)-bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)méthane, le bis[α,α -bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)-2-(4-tolyloxy)-éthyl]téréphtalate, et le 3-carboxyphényl-bis(4-diéthylamino-2-méthylphényl)méthane.

- 5 4.- Procédé électrophotographique dans lequel on forme une image latente électrostatique sur un produit électrophotographique formé d'un support et d'une couche photoconductrice, caractérisé en ce que l'on utilise, comme composition photoconductrice, une composition conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 3.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.